

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 401 915

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 78 25092

(54) Procédé pour la préparation de pyrazolanthrones portant un substituant sur la position 3.

(51) Classification internationale (Int. Cl.⁸). C 07 D 231/54.

(22) Date de dépôt 30 août 1978, à 16 h 19 mn.

(23) (52) (21) Priorité revendiquée : Demandes de brevets déposées en Suisse le 2 septembre 1977,
n. 10.735/77 et le 24 janvier 1978, n. 737/78 au nom de la demanderesse.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. - «Listes» n. 13 du 30-3-1979.

(71) Déposant : Société dite : CIBA-GEIGY AG., résident en Suisse.

(72) Invention de :

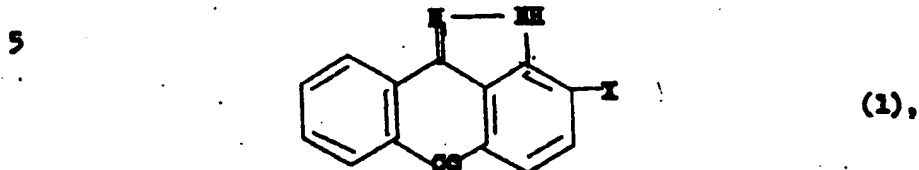
(73) Titulaire : *idem* (71)

(74) Mandataire : A. Casalonga, 8, avenue Percler, 75008 Paris.

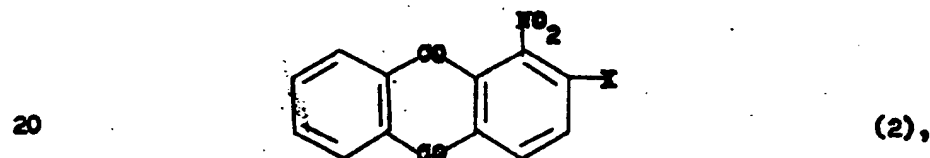
D

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention - 75732 PARIS CEDEX 15

La présente invention concerne un procédé pour la préparation de pyrasolanthrone portant un substituant sur la position 3, ayant la formule :



10 dans laquelle X est un groupe alkyle C_1-C_6 , alcoxy C_1-C_6 ou un groupe $-OR$ où R est de l'hydrogène, un radical alkyle C_1-C_4 , hydroxyle, alcoxy C_1-C_6 , $-NH_2$, $-NH$ -alkyle C_1-C_6 ou $-NR_1R_2$ dans lequel R_1 et R_2 indépendamment l'un de l'autre représentent chacun un reste alkyle C_1-C_6 , ce procédé étant caractérisé par le fait qu'on fait réagir des 1-nitro-anthraquinones de formule :



25 dans laquelle X a les significations données sous la formule (1), dans des solvants dipolaires aprotiques, avec de l'hydrazine ou de l'hydrate d'hydrazine à la température ordinaire, ou légèrement supérieure, pour obtenir les pyrasolanthrone de formule (1) portant un substituant sur la position 3.

Comme substituant X dans les formules (1) et (2), on peut citer par exemple les radicaux : méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, hexyle, méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, formyle, acétyle, propionyle, carboxy, méthoxycarbonyl, éthoxycarbonyl, propoxycarbonyl, carbamyle, N-méthylcarbonyl, N-éthylcarbonyl, N,N-diméthylcarbonyl et N,N-diéthylcarbonyl.

35 Comme composés de départ de formule (2) on peut citer en particulier : la 1-nitro-2-méthylantranthraquinone, 1-nitro-2-éthylantranthraquinone et 1-nitro-2-carboxy-anthraquinone.

Les solvants dipolaires aprotiques, utilisables conformément à la présente invention, sont par exemple : la N-méthyl-2-pyrrolidone, tétraméthylurée, sulfolane, hexaméthylphosphoryl-triamide, diméthylsulfoxyde, diméthylacétamide, diéthylacétamide,

40

acétonitrile, diméthylformamide, 3,3'-thiodipropionitrile et de plus également la pyridine. . . .

5 La température de la réaction la plus avantageuse est déterminée en fonction des composés de départ et du solvant utilisés. Ainsi la réaction peut être effectuée dans beaucoup de cas à la température ordinaire. Pendant la réaction, la température du mélange réactionnel augmente en général depuis la température ambiante jusqu'à 30° - 40°C. On peut effectuer la réaction également au-dessus de la température ordinaire, 10 (par exemple à 50°C) ou au-dessous de la température ordinaire (par exemple à 5° - 10°C). Comme zone de température avantageuse pour la réaction conforme à la présente invention, on peut considérer la plage de 0° à 100°C.

15 Une forme de réalisation préférée du procédé de la présente invention est caractérisée par le fait qu'on fait réagir la 1-nitro-2-méthylanthraquinone, la 1-nitro-2-éthylanthraquinone ou la 1-nitro-2-carboxy-anthraquinone dans la N-méthyl-2-pyrrolidone, le sulfolane ou le diméthylsulfoxyde, avec de l'hydrate d'hydrazine pour obtenir la 3-méthylpyrasolanthrone, 20 la 3-éthylpyrasolanthrone ou la 3-carboxypyrasolanthrone.

25 Selon le procédé conforme à la présente invention, il se forme vraisemblablement le composé intermédiaire, la 1-hydrasino-anthraquinone substituée en position 2, correspondante, qui réagit immédiatement par cyclisation en donnant la pyrasolanthrone.

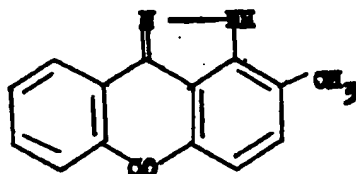
Les pyrasolanthrones substituées sur la position 3 ayant la formule (1) sont des produits intermédiaires importants pour la préparation de colorants pour cuves précieux, des pigments et des colorants dispersés.

30 La présente invention est illustrée par les exemples descriptifs et non limitatifs ci-après dans lesquels les parties sont exprimées en poids.

Exemple 1

35 16,0 parties de 1-nitro-2-méthyl-anthraquinone sont mises en suspension dans 140 parties de N-méthyl-2-pyrrolidone. La suspension est chauffée à 85°C, et à cette température, on ajoute goutte à goutte, en l'espace de 20 minutes, une solution de 3,2 parties d'hydrate d'hydrazine dans 40 parties de N-méthyl-2-pyrrolidone. Ensuite le mélange réactionnel est agité encore

5 minutes, puis refroidi à la température ordinaire et filtré. Le résidu de filtration est la matière de départ qui n'a pas réagi (3 parties). On ajoute de l'eau au filtrat et on filtre. Le résidu est lavé à neutralité avec de l'eau. Le tourteau est
 5 la 3-méthyl-pyrazolanthrene de formule :

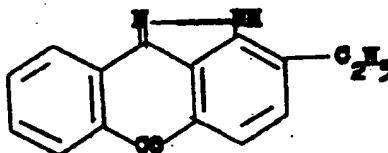


(3)

obtenus : 12 parties.

Exemple 2

10 parties de 1-nitro-2-éthylantraquinone sont mises
 15 en suspension dans 50 parties de sulfolane à la température ordinaire. La suspension est chauffée à 55°C, et à cette température on ajoute goutte à goutte, en l'espace de 2 heures, 4 parties d'hydrate d'hydrazine dissous dans 20 parties de sulfolane. Ensuite on agite encore pendant 10 minutes et on ajoute
 20 200 parties d'un mélange glace/eau et on filtre. Le tourteau est lavé à neutralité avec de l'eau. On obtient 9 parties de 3-éthylpyrazolanthrene de formule :



(4)

Exemple 3

10 parties de 1-nitro-2-éthylantraquinone sont mises
 30 en suspension dans 50 parties de N-méthyl-2-pyrrolidone à la température ordinaire. La suspension est chauffée à 60°C et à cette température, on ajoute goutte à goutte, en l'espace de 2 heures, 4 parties d'hydrate d'hydrazine dissous dans 20 parties de N-méthyl-2-pyrrolidone. Ensuite, on agite encore
 35 pendant 10 minutes, puis on ajoute 200 parties d'un mélange glace/eau et on filtre. Le tourteau est lavé à neutralité avec de l'eau. On obtient 8,5 parties de 3-éthylpyrazolanthrene de formule (4) .

Exemple 4

10 parties de 1-nitro-2-éthylantraquinone sont mises en suspension dans 60 parties de sulfolane à la température ordinaire. A cette suspension, on ajoute goutte à goutte, en l'espace de 2 heures, 4 parties d'hydrate d'hydrazine dissous dans 20 parties de sulfolane. Ensuite, on agite encore pendant 10 minutes et on ajoute 200 parties d'un mélange glace/eau et on filtre. Le tourteau est lavé à neutralité avec de l'eau. On obtient 8,5 parties de 3-éthylpyrazolanthrone de formule (4).

10

Exemple 5

10 parties de 1-nitro-2-éthylantraquinone sont mises en suspension dans 60 parties de N-méthyl-2-pyrrolidone à la température ordinaire. A cette suspension on ajoute goutte à goutte, en l'espace de 2 heures, 4 parties d'hydrate d'hydrazine dissous dans 20 parties de N-méthyl-2-pyrrolidone. Ensuite on agite encore pendant 10 minutes, puis on ajoute 200 parties d'un mélange glace/eau et on filtre. Le tourteau est lavé à neutralité avec de l'eau. On obtient 8,2 parties de 3-éthylpyrazolanthrone de formule (4).

15

20

Exemple 6

10 parties de 1-nitro-2-éthylantraquinone sont mises en suspension dans 50 parties de diméthylsulfoxyde à la température ordinaire. La suspension est chauffée à 55° - 60°C et à cette température on ajoute goutte à goutte, en l'espace de 2 heures, 4 parties d'hydrate d'hydrazine dissous dans 200 parties de diméthylsulfoxyde. Le mélange réactionnel est encore agité pendant 10 minutes, puis on ajoute 200 parties d'un mélange glace/eau et on filtre. Le tourteau est lavé à neutralité avec de l'eau. On obtient 9 parties de 3-éthylpyrazolanthrone de formule (4).

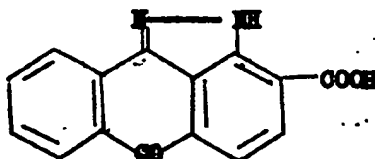
25

30

Exemple 7

10 parties de 1-nitro-2-carboxy-antraquinone sont mises en suspension dans 50 parties de sulfolane à la température ordinaire. La suspension est chauffée à 55°C et à cette température on ajoute goutte à goutte, en l'espace de 2 heures, 4 parties d'hydrate d'hydrazine dissous dans 20 parties de sulfolane. Ensuite, on agite encore pendant 10 minutes puis on ajoute 200 parties d'un mélange glace/eau et on filtre. Le tourteau est lavé à neutralité avec de l'eau. On obtient 9 parties de 3-carboxypyrazolanthrone de formule :

35



(5)

5

Exemple 8

10 parties de 1-nitro-2-carboxy-anthraquinone sont mises en suspension dans 50 parties de N-méthyl-2-pyrrolidone à la température ordinaire. La suspension est chauffée à 60°C et à cette température, on ajoute goutte à goutte, en l'espace de 2 heures, 4 parties d'hydrate d'hydrazine dissous dans 20 parties de N-méthyl-2-pyrrolidone. Ensuite, on agite encore pendant 10 minutes puis on ajoute 200 parties d'un mélange glace/eau et on filtre. Le tourteau est lavé à neutralité avec de l'eau. On obtient 8,5 parties de 3-carboxypyrazolanthrone de formule (5).

10

15

Exemple 9

10 parties de 1-nitro-2-carboxy-anthraquinone sont mises en suspension dans 60 parties de N-méthyl-2-pyrrolidone à la température ordinaire. A cette suspension, on ajoute goutte à goutte, en l'espace de 2 heures, 4 parties d'hydrate d'hydrazine dissous dans 20 parties de N-méthyl-2-pyrrolidone. On agite encore pendant 10 minutes puis on ajoute 200 parties d'un mélange glace/eau et on filtre. Le tourteau est lavé à neutralité avec de l'eau. On obtient 8,4 parties de 3-carboxypyrazolanthrone de formule (5).

20

25

Exemple 10

10 parties de 1-nitro-2-carboxy-anthraquinone sont mises en suspension dans 60 parties de sulfolane à la température ordinaire. A cette suspension on ajoute goutte à goutte, en l'espace de 2 heures, 4 parties d'hydrate d'hydrazine dissous dans 20 parties de sulfolane. Ensuite, on agite encore pendant 10 minutes puis on ajoute 200 parties d'un mélange glace/eau et on filtre. Le tourteau est lavé à neutralité avec de l'eau. On obtient 8,6 parties de 3-carboxypyrazolanthrone de formule (5).

30

35

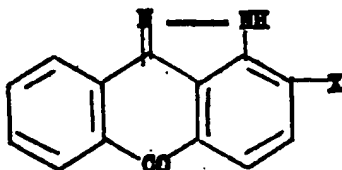
Exemple 11

10 parties de 1-nitro-2-carboxy-anthraquinone sont mises en suspension dans 50 parties de diméthylsulfoxyde à la température ordinaire. La suspension est chauffée à 55° - 60°C et à

cette température, on ajoute, goutte à goutte, en l'espace de 2 heures, 4 parties d'hydrate d'hydrazine dissous dans 20 parties de diméthylsulfoxyde. Ensuite, on agite le mélange réactionnel pendant encore 10 minutes, puis on ajoute 200 parties
5 d'un mélange glace/eau et on filtre. Le tourteau est lavé à neutralité avec de l'eau. On obtient 9 parties de 3-carboxypyrazolanthrone de formule (5) .

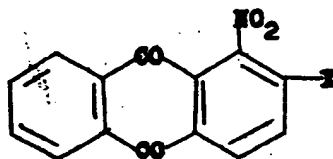
REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation de pyrasolanthrones portant un substituant en position 3 et ayant la formule :



(1),

dans laquelle X est un groupe alkyle C_1-C_6 , alcoxy C_1-C_6 ou un groupe $-COR$, dans lequel R est de l'hydrogène, un radical alkyle C_1-C_4 , hydroxyle, alcoxy C_1-C_6 , $-NH_2$, $-NH$ -alkyle C_1-C_6 ou $-NR_1R_2$, dans ce dernier, R_1 et R_2 indépendamment l'un de l'autre représentant chacun un reste alkyle C_1-C_6 , ce procédé étant caractérisé par le fait qu'on fait réagir des 1-nitro-anthraquinones de formule :



(2),

dans laquelle X a la signification donnée sous la formule (1), dans des solvants dipolaires aprotiques, avec de l'hydrazine ou de l'hydrate d'hydrazine à la température ordinaire, ou légèrement supérieure, pour obtenir les pyrasolanthrones de formule (1) portant un substituant sur la position 3.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on fait réagir la 1-nitro-2-méthylanthraquinone, la 1-nitro-2-éthylanthraquinone ou la 1-nitro-2-carboxy-anthraquinone, dans la N-méthyl-2-pyrrolidone, le sulfolane ou le diméthylsulfoxyde, avec de l'hydrate d'hydrazine pour obtenir la 3-méthylpyrasolanthrone, la 3-éthylpyrasolanthrone ou la 3-carboxypyrasolanthrone.

3. Les pyrasolanthrones portant un substituant en position 3, obtenues selon le procédé décrit dans les revendications 1 et 2.

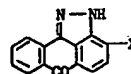
4. Utilisation des pyrasolanthrones portant un substituant sur la position 3, obtenues selon le procédé décrit dans les revendications 1 et 2, pour la préparation de colorants pour cuve, de pigments et de colorants dispersés.

(12) UK Patent Application (19) GB (11) 2 003 477 A

(21) Application No 7835369
(22) Date of filing 1 Sep 1978
(23) Claims filed 1 Sept 1978
(30) Priority data
(31) 10735/77
737/78
(32) 2 Sep 1977
24 Jan 1978
(33) Switzerland (CH)
(43) Application published
14 Mar 1979
(51) INT CL²
C07D 231/54
(52) Domestic classification
C2C 1405 213 247 250 252
25Y 305 30Y 351 352 366
367 368 387 625 628 678
760 TY
(56) Documents cited
None
(58) Field of search
C2C
(71) Applicant
Ciba-Geigy AG,
4002 Basle,
Switzerland,
(72) Inventor
Anthanasios Tzikas
(74) Agent
Messrs. J.A. Kemp and
Co.

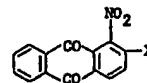
(54) Process for the production of
3-substituted pyrazolanthrones

(57) A process for the production of
3-substituted pyrazolanthrones of the
formula



(1) ,

wherein X is C₁-C₆alkyl, C₁-C₆alkoxy or a
group -COR, in which R is hydrogen,
C₁-C₄alkyl, hydroxyl, C₁-C₆alkoxy, -NH₂,
-NH-C₁-C₆alkyl or -NR₁R₂, in which R₁
and R₂, each independently of the other,
are C₁-C₆alkyl, which comprises react-
ing 1-nitroanthraquinones of the for-
mula



(2) ,

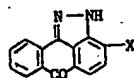
wherein X is as defined in formula (1),
in aprotic dipolar solvents, with hyd-
razine or hydrazine hydride, at normal
or slightly elevated temperature, to give
3-substituted pyrazolanthrones of the
formula (1), which we dyestuff inter-
mediates

GB 2 003 477 A

SPECIFICATION

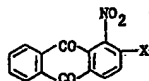
Process for the production of 3-substituted pyrazolanthrones

The present invention relates to a process for the production of 3-substituted pyrazolanthrones of the formula



(1)

wherein X is C_1 - C_6 alkyl, C_1 - C_6 alkoxy or a group -COR, in which R is hydrogen, C_1 - C_6 alkyl, hydroxyl, C_1 - C_6 alkoxy, - NH_2 , - NH - C_1 - C_6 alkyl or - NR_1R_2 , in which R_1 and R_2 , each independently of the other, are C_1 - C_6 alkyl, which comprises reacting 1-nitroanthraquinones of the formula



(2)

wherein X is as defined in formula (1), in aprotic dipolar solvents, with hydrazine or hydrazine hydrate, at normal or slightly elevated temperature, to give 3-substituted pyrazolanthrones of the formula (1).

The substituent X in formulae (1) and (2) can be for example: methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, hexyl, methoxy, ethoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, formyl, acetyl, propionyl, carboxyl, methoxycarbonyl, ethoxycarbonyl, propoxycarbonyl, carbamoyl, N-methylcarbamoyl, N-ethylcarbamoyl, N,N-dimethylcarbamoyl and N,N-diethylcarbamoyl.

As starting compounds of the formula (2), there may be mentioned in particular: 1-nitro-2-methylanthraquinone, 1-nitro-2-ethylanthraquinone and 1-nitro-2-carboxyanthraquinone.

Examples of suitable aprotic dipolar solvents which may be used in the process of the invention are: N-methyl-2-pyrrolidone, tetramethylurea, sulfolane, hexamethylphosphoric triamide, dimethyl sulfoxide, dimethyl acetamide, diethyl acetamide, acetonitrile, dimethyl formamide, 3,3'-thiodipropionitrile and also pyridine.

The most advantageous reaction temperature depends on the starting compound and the solvent employed. Thus the reaction can often be carried out at room temperature. During the reaction, the temperature of the reaction mixture generally rises to 30° to 40°C. The reaction can also be initiated above room temperature (e.g. at 30°C) or below it (e.g. at 5° to 10°C). The advantageous temperature range for the process of the invention is that between about 0° and 100°C.

A preferred embodiment of the process of the invention consists in reacting 1-nitro-2-methylanthraquinone, 1-nitro-2-ethylanthraquinone or 1-nitro-2-carboxyanthraquinone in N-methyl-2-pyrrolidone, sulfolane or dimethyl sulfoxide, with hydrazine hydrate, to give 3-methylpyrazolanthrone, 3-ethylpyrazolanthrone or 3-carboxy-

In the course of the process of the present invention, there is probably formed as intermediate the corresponding 2-substituted

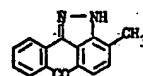
1-hydrazinoanthraquinone, which is immediately cyclised to the pyrazolanthrone.

The 3-substituted pyrazolanthrones of the formula (1) are important intermediates for the production of valuable vat dyes, pigments and disperse dyes.

The invention is illustrated by the following Examples in which the parts are by weight.

Example 1

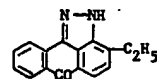
16 parts of 1-nitro-2-methylanthraquinone are suspended in 140 parts of N-methyl-2-pyrrolidone. The suspension is heated to 85°C and, at this temperature, a solution of 3.2 parts of hydrazine hydrate in 40 parts of N-methyl-2-pyrrolidone are added dropwise in the course of 20 minutes. The reaction mixture is then stirred for 5 minutes, cooled to room temperature and filtered. The filter residue is non-reacted starting material (3 parts). Water is added to the filtrate, which is then filtered. The residue is washed neutral with water. Yield: 12 parts of 3-methylpyrazolanthrone of the formula



(3)

Example 2

10 parts of 1-nitro-2-ethylanthraquinone are suspended at room temperature in 50 parts of sulfolane. The suspension is heated to 55°C and, at this temperature, 4 parts of hydrazine, dissolved in 20 parts of sulfolane, are added dropwise in the course of 2 hours. The reaction mixture is stirred for 10 minutes and filtered after the addition of 200 parts of a mixture of ice and water. The filter cake is washed neutral with water. Yield: 9 parts of 3-ethylpyrazolanthrone of the formula



(4)

Example 3

10 parts of 1-nitro-2-ethylanthraquinone are suspended at room temperature in 50 parts of N-methyl-2-pyrrolidone. The suspension is heated to 60°C and, at this temperature, 4 parts of hydrazine hydrate, dissolved in 20 parts of N-methyl-2-pyrrolidone, are added dropwise in the course of 2 hours. The reaction mixture is stirred for 10 minutes and filtered after the addition of 200 parts of mixture of ice and water. The filter cake is washed neutral with water. Yield: 8.5 parts of 3-ethylpyrazolanthrone of the formula (4).

10 parts of 1-nitro-2-ethylanthraquinone are suspended at room temperature in 60 parts of sulfolane. Then 4 parts of hydrazine hydrate, dissolved in 20 parts of sulfolane, are added dropwise to this suspension in the course of 2 hours. The

reaction mixture is then stirred for 10 minutes and filtered after the addition of 200 parts of a mixture of ice and water. The filter cake is washed neutral with water. Yield: 8.5 parts of 3-ethylpyrazolanthrone of the formula (4).

Example 5

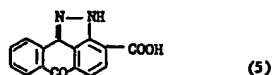
10 parts of 1-nitro-2-ethylanthraquinone are suspended at room temperature in 60 parts of N-methyl-2-pyrrolidone. Then 4 parts of hydrazine hydrate, dissolved in 20 parts of N-methyl-2-pyrrolidone, are added dropwise to this suspension in the course of 2 hours. The reaction mixture is then stirred for 10 minutes and filtered after the addition of 200 parts of a mixture of ice and water. The filter cake is washed neutral with water. Yield: 8.2 parts of 3-ethylpyrazolanthrone of the formula (4).

Example 6

10 parts of 1-nitro-2-ethylanthraquinone are suspended at room temperature in 50 parts of dimethyl sulfoxide. The suspension is heated to 55°-60°C and, at this temperature, 4 parts of hydrazine hydrate, dissolved in 200 parts of dimethyl sulfoxide, are added dropwise in the course of 2 hours. The reaction mixture is then stirred for 10 minutes and filtered after the addition of 200 parts of a mixture of ice and water. The filter cake is washed neutral with water. Yield: 9 parts of 3-ethylpyrazolanthrone of the formula (4).

Example 7

10 parts of 1-nitro-2-carboxyanthraquinone are suspended at room temperature in 50 parts of sulfolane. The suspension is heated to 55°C and, at this temperature, 4 parts of hydrazine hydrate, dissolved in 20 parts of sulfolane, are added dropwise in the course of 2 hours. The reaction mixture is stirred for 10 minutes and filtered after the addition of 200 parts of a mixture of ice and water. The filter cake is washed neutral with water. Yield: 9 parts of 3-carboxypyrazolanthrone of the formula



45

Example 8

10 parts of 1-nitro-2-carboxyanthraquinone are suspended at room temperature in 50 parts of N-methyl-2-pyrrolidone. The suspension is heated to 50°C and, at this temperature, 4 parts of hydrazine hydrate, dissolved in 20 parts of N-methyl-2-pyrrolidone, are added dropwise in the course of 2 hours. The reaction mixture is then stirred for 10 minutes and filtered after the addition of 200 parts of a mixture of ice and water. The filter cake is washed neutral with water. Yield: 8.5 parts of 3-carboxypyrazolanthrone of the formula (5).

Example 9

10 parts of 1-nitro-2-carboxyanthraquinone are suspended at room temperature in 60 parts of N-methyl-2-pyrrolidone. Then 4 parts of hydrazine hydrate, dissolved in 20 parts of N-methyl-2-pyrrolidone, are added dropwise to this suspension in the course of 2 hours. The reaction

addition of 200 parts of a mixture of ice and water. The filter cake is washed neutral with water and dried. Yield 8.4 parts of 3-carboxypyrazolanthrone of the formula (5).

70 Example 10

10 parts of 1-nitro-2-carboxyanthraquinone are suspended at room temperature in 60 parts of sulfolane. Then 4 parts of hydrazine hydrate, dissolved in 20 parts of sulfolane, are added dropwise to this suspension in the course of 2 hours. The reaction mixture is then stirred for 10 minutes and filtered after the addition of 200 parts of a mixture of ice and water. The filter cake is washed neutral with water. Yield: 8.6 parts of 3-carboxypyrazolanthrone of the formula (5).

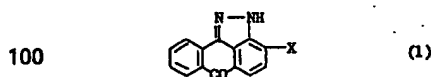
80 Example 11

10 parts of 1-nitro-2-carboxyanthraquinone are suspended at room temperature in 50 parts of dimethyl sulfoxide. The suspension is heated to 55°-60°C and at this temperature 4 parts of hydrazine hydrate, dissolved in 20 parts of dimethyl sulfoxide, are added dropwise to this suspension in the course of 2 hours. The reaction mixture is then stirred for 10 minutes and filtered after the addition of 200 parts of a mixture of ice and water. The filter cake is washed neutral with water. Yield: 9 parts of 3-carboxypyrazolanthrone of the formula (5).

CLAIMS

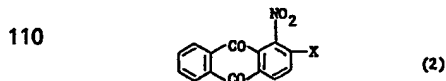
95

1. A process for the production of 3-substituted pyrazolanthrone of the formula



100

wherein X is C₁-C₆alkyl, C₁-C₆alkoxy or a group -COR, in which R is hydrogen, C₁-C₄alkyl, hydroxyl, C₁-C₆alkoxy, -NH₂, -NH-C₁-C₆alkyl or -NR₁R₂, in which R₁ and R₂, each independently of the other are C₁-C₆alkyl, which comprises reacting 1-nitroanthraquinones of the formula



110

wherein X is as defined in formula (1), in aprotic dipolar solvents, with hydrazine or hydrazine hydrate, at normal or slightly elevated temperature, to give 3-substituted pyrazolanthrone of the formula (1).

2. A process according to claim 2, wherein

1-nitro-2-methylanthraquinone, 1-nitro-2-ethylanthraquinone or 1-nitro-2-carboxyanthraquinone is reacted in N-methyl-2-pyrrolidone, sulfolane or dimethyl sulfoxide, with hydrazine hydrate, to give 3-methylpyrazolanthrone, 3-ethylpyrazolanthrone or 3-carboxypyrazolanthrone.

3. The 3-substituted pyrazolanthrone obtained by the process according to claims 1 and 2.

4. A method of producing vat dyes, pigments

- 3-substituted pyrazolanthrones obtained by the process according to claims 1 and 2.
5. A process according to claim 1 or 2 which is carried out at a temperature of 0 to 100°C.
- 5 6. A process according to claim 1 substantially as hereinbefore described.

Printed for Her Majesty's Stationery Office, by Croydon Printing Company Limited, Croydon Surrey, 1978.
Published by the Patent Office, 25 Southampton Buildings, London, WC2A 1AY,
from which copies may be obtained.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.